

2

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭54—19952

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 C 39/16

識別記号

⑫日本分類  
16 D 21

庁内整理番号  
7457—4H

⑬公開 昭和54年(1979)2月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ビスフェノールを製造する方法

オランダ国アムステルダム・バ  
トホイスウエヒ3

⑮特 願 昭53—83118

⑯出 願 人 シエル・インターナショナル

⑰出 願 昭53(1978)7月10日

・リサーチ・マーチャツビイ・

優先権主張 ⑱1977年7月11日 ⑲イギリス国  
(GB) ⑳29013/1977

ペー・ウイ

㉑発 明 者 アリエン・クヴァンテス

オランダ国ハーグ・カレル・ウ  
アン・ピラントラーン30

明 細 書

1. 発明の名称 ビスフェノールを製造する方法  
2. 特許請求の範囲

(1) ビスフェノールの製造において、少なくとも2モルのフェノールをカルボニル化合物と、酸性イオン交換樹脂の存在下で、反応域中で反応させること、上記反応域の流出液を2つの流れに分離し、その第1の流れは未反応カルボニル化合物、水、およびフェノールを含み、かつ第2の流れはビスフェノール、反応副生物、およびフェノールを含むこと、および、上記第2の流れからビスフェノールを回収することを含む連続的方法であつて、第2の流れの1部を、ビスフェノールを第2の流れから回収する前に、反応域に循環することを特徴とする上記ビスフェノールを製造する連続的方法。

(2) 循環比が0.2:1〜4:1であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 反応域の流出液を蒸留によつて2つの流れに分離することを特徴とする特許請求の範囲第1

項または第2項記載の方法。

(4) 第1の流れが、反応域の流出液の1〜10重量%である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法。

(5) 酸性イオン交換樹脂が、アルキル・アルカトアミンによつて任意に部分的に中和されたスルホン化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の方法。

(6) フェノールとカルボニル化合物とのモル比が10:1〜30:1であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の方法。

(7) 反応温度が40℃〜100℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ビスフェノールを製造する方法およびその方法によつて製造されたビスフェノールに関するものである。

ビスフェノール例えばビスフェノールAを製造する場合において、少なくとも2モルのフェノールをカルボニル化合物と、酸性イオン交換樹脂の存在下で、連続的に反応域内で反応させる方法は周知のものである。その時の、反応域からの流出液は、未反応カルボニル化合物、フェノール、水、ビスフェノールおよび反応副生物の混合物である。ビスフェノールとフェノールとのいくらかは、付加物の形であることができる。反応域流出液からカルボニル化合物および水のすべて、およびフェノールの一部を分離し、残りの反応域流出液からビスフェノールを回収することは可能である（例えば英特許明細書第853397号参照）。

短くべきことには、本出願人は、今、残りの反応域流出液を反応域に循環させる場合には、酸性イオン交換樹脂の性質または回収されたフェノールの性質に悪い影響を与えることなく残りの反応域流出液中のビスフェノール濃度を実質的に増大できるということを発見した。

従つて、この発明はビスフェノールを製造する

および水の全ておよびフェノールの一部を蒸留により除去することによつて適切に行なわれる。反応域流出液は、上記の分離を達成するために反応域の温度および使用圧力によつて左右されるが、加熱または冷却することができる。蒸留塔の場合には、その温度を130〜220℃の間に保持することが適当であり、その圧力は、反応域流出液からカルボニル化合物および水およびフェノールの一部を完全に除去するに足る圧力であれば適当である。実際にはフェノールは、未反応カルボニル化合物および水を完全に除去する間では最少限しか除去されない。こうして除去された流れは、反応域流出液の1〜10重量%に達することが望ましく、更にこれを処理して、未反応カルボニルおよびフェノールを循環させることができる。

分離した残り、すなわち第2の流れは、ビスフェノール、反応副生物およびフェノールを含んでいる。この流れのフェノール量はビスフェノール1モルについて4〜5モルが適当である。この発明の重要な特徴は、この第2の流れの一部を反

特開昭54-19952(2)

連続的方法に関するものであつて、その方法では、少なくとも2モルのフェノールをカルボニル化合物と、酸性イオン交換樹脂の存在下で反応域の中で反応させ、反応域流出液を2つの流れに分離し、その第1の流れは、未反応カルボニル化合物、水およびフェノールを含み、第2の流れは、ビスフェノール、反応副生物およびフェノールを含み、この第2の流れからビスフェノールを回収するのであるが、第2の流れの一部を、第2の流れからビスフェノールを回収する前に反応域に循環させることを特徴とする。

反応域は、単一の反応器であるか、または、2つまたはそれ以上の反応器の直列したものである。多反応器の反応域の場合、全てのフェノールは第一反応器に供給し、カルボニル化合物は、その全てを第一反応器に供給するか、または、第二反応器および存在すればその他の反応器との間で分割するかするものが適当である。

前述したように、反応域流出液は2つの流れに分離する。この分離は、未反応カルボニル化合物

域域に循環させることである。この発明の望ましい具体例では、循環流と第2の流れの残部との循環比（重量比）は、0.2:1〜4:1の範囲であり、0.5:1〜2:1の範囲の循環比が特に望ましい。

ビスフェノールは、この第2の流れの残部から、通常の技術例えばフェノールをそれから蒸発で除去することによつて回収することができる。ビスフェノールは、また結晶化によつても回収できる。

この発明に用いる適当な酸性イオン交換樹脂は、反応媒体中で樹脂が不溶性を示すような構造をもっているものである。望ましい樹脂は、多数のスルホン酸基を含んでいる。かかるスルホン化イオン交換樹脂は、スルホン化スチレンジビニルベンゼン共重合体およびスルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂であることができる。このスルホン化樹脂は、乾燥または水で膨潤した形で市販されており、いずれの形でも本方法に使用することができる。適当な樹脂の特定を例としては、アンバーライトIR-20H、アンバーリスト/5H<sup>®</sup>、

ダウエックス (Dowex) 50-X-4、ダウエックス MSC-H、デュオライト (Duolite) C-26、バームチット QH、ケムプロ (Chempro) C-20、およびアイマック (Imac) C&P/H<sup>+</sup>である。(アンバーライト、アンバーリスト、ダウエックス、デュオライト、バームチット、ケムプロおよびアイマックは、いずれも登録商標である)。酸性樹脂の交換容量は、少なくとも 2.0 meq H<sup>+</sup>/g (乾燥樹脂) であることが望ましく、3.0 ~ 5.5 meq H<sup>+</sup>/g (乾燥樹脂) であることが特に望ましい。

酸性イオン交換樹脂は、酸性反応基およびメルカプタン基を有する化合物によつて部分的に改良を加えることができる。この改良は次のようにして行なうことができる。すなわち、メルカプタールコールによる樹脂の部分的エステル化による方法 (例えば英国特許第 937072 号参照)、または樹脂の部分的中和であつてアルキルメルカプタミン例えばチオエタノールアミンによる方法 (例えばベルギー特許第 589727 号および英

特開昭54-19952(3)

国特許明細書第 1183564 号参照)、メルカプタミン例えばチアソリジンの前駆物質による方法 (例えば英国特許明細書第 1361430 号参照)、シクロメルカプタミンおよびメルカプタミノカルボン酸、および後者のチアソリジン前駆物質による方法 (例えば本出願人の出願中の特許第 32251 号/75 および第 32878 号/75 参照) である。酸性基のうち、2 ~ 2.5% が改良されるのが適当であり、望ましくは 5 ~ 20% が改良されることが望ましい。かかる改良法の代案として、助触媒としての溶解イオウ化合物の存在下で反応を行なわせることができる。かかるイオウ化合物には例えば、アルキルメルカプタン例えばメチルおよびエチルメルカプタンおよびメルカプタン置換脂肪族カルボン酸例えば 3-メルカプトプロピオン酸がある。

反応器は周知の技術によつて、酸性イオン交換樹脂を調製することができる。かかる技術は、所要量を乾燥樹脂、水で膨潤した樹脂または樹脂を含むスラリーとして反応器に添加することを含んで

いる。樹脂床は適当に固定され、通常 1 またはそれ以上の格子板によつて支持されている。

この発明に使用する適当なフェノールは、反応性水素原子、望ましくはフェノールヒドロキシル基に関してパラ位にある水素原子を持つものでなければならない。かかるフェノールは、1 つまたはそれ以上のアルキル基例えば低級アルキル基例えばメチルまたは第三ブチル基、ハロゲン原子例えば塩素原子またはその他の非妨害物質によつて置換することができる。フェノールの特定の例としては、オルソ-またはメタ-クレゾール、2,6-ジメチルフェノール、オルソ-第三ブチルフェノール、オルソ-第三ブチルフェノール、2,6-ジ-第三ブチルフェノール、1,3,5-キシレノール、テトラメチルフェノール、2-メチル-6-第三ブチルフェノール、オルソ-フェニルフェノール、オルソ-およびメタ-クロロフェノール、オルソ-プロモフェノール、6-クロロ-オルソクレゾール、および 2,6-ジクロロフェノールである。フェノールそのものも使用するのに望まし

い。

この方法に使用するカルボニル化合物は、アルデヒドまたはケトンであることができ、後者が望ましい。望ましいケトンはカルボニル基に関して α の位置にある少なくとも 1 つのメチル基を有するものまたは、環状ケトンである。特定の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、アセトフェノン、メチルビニルケトンおよびシクロヘキサノンである。アセトンは望ましいケトンである。この発明は、特に 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A) を製造するのに適している。

フェノールとカルボニル化合物とのモル比は、少なくとも 2 であつて、フェノールの化学量論的過剰量が望ましい。適当なモル比は 3 : 1 ~ 50 : 1 であり、10 : 1 ~ 30 : 1 のモル比が望ましい。最適なモル比は就中反応条件例えば反応温度および所望の転化率に左右される。

反応域中の反応温度は広範囲に変化することができ、30℃ ~ 120℃ の範囲の反応温度が望ま

しく、40℃～100℃の範囲の反応温度が望ましい。

反応域中の反応時間も、また上下の限界内で変化することができ、就中反応温度に依存される。例えば、3分間から10時間の間の平均滞留時間を使用することができる。原料供給の時間当りの平均空間速度(LHSV)も、上下の限界内で変化することができ、0.2～4.0ℓ(供給流)/ℓ(触媒)(Hr)の範囲の空間速度が望ましい。

このようにして製造されたビスフェノールは各種の応用面例えば酸化防止剤、エポキシ樹脂およびポリカーボネート樹脂などの製造に使用することができる。

この方法を、図面に基ずいて説明する。添付図面は、この発明の望ましい具体例の概略図である。

この具体例においては、供給流には、フェノールおよびカルボニル化合物を含み、酸性イオン交換樹脂の固定床を含む反応域Rに連続的に供給される。反応域Rの流出液を連続的に抜き出し、これを蒸留塔Dに供給し、カルボニル化合物と水と

した。

フェノールおよびアセトンを含む供給流を、5ℓ/ℓ(触媒)(Hr)の時間当り空間速度で連続的に反応器を通過せしめ、反応器からの流出液を連続的に抜き出し、蒸留塔に供給し、蒸留塔から塔頂流(留出流)と塔底流(回収流)とを連続的に抜き出した。運転開始120時間後、アセトン転化率は、取り入れ量を基準として52%であり、各流れの組成は次表の如くであった。

反応器 供給流 (1750 g/h) 組成%	反応器 流出液 (1750 g/h) 組成%	留出流 (489 g/h) 組成%	回収流 (1702 g/h) 組成%
アセトン 3.94	1.9	69.1	—
フェノール 96.06	89.36	7.7	91.7
ジフェニロ ールプロパン	8.0	—	8.2
水	0.64	23.2	—
微生物	0.1	—	0.1

回収流から蒸発操作によつてフェノールを除去すると、回収されたジフェニロールプロパン(DPP)

特開昭54-19952(4)

の全てと、フェノールの一部とを含む塔頂留出流を連続的に抜き出し更にこれ进行处理する。塔底流は、ビスフェノール、反応副生物およびフェノールを含み、連続的に塔から抜き出され、その一部は流れ5として反応域Rへ循環される。その残りの部分、すなわち流れ6は、これを更に処理し、ビスフェノールを回収する。

以下の実施例に関して、この発明を更に説明する。

実施例1

管式反応器(長さ150cm、内径2cm)と蒸留塔(長さ150cm、内径2cm)とを直列に結合し、反応器には130g(乾基準)のスルホン化スチレン/ジビニルベンゼン酸性イオン交換樹脂を含む水性スラリーを部分的に満たし、水を排出させて樹脂の固定床を形成した。イオン交換樹脂は、予じめチオエタノールアミンで部分的に中和(10%)したもので、4.25 meq H<sup>+</sup>/g(乾樹脂)の交換容量を持っていた。反応器を65℃の温度に維持し、蒸留塔は194℃の温度に維持

は、そのオルソ/パラDPPとパラ/パラDPPとの比が2.1/97.9であり、54 Hazenの色相を呈した。回収流から蒸発によつて除去したフェノール量は1.299/g(ジフェニロールプロパン)であった。

実施例2

実施例1を繰り返して行をつたが、前と異なる点は、蒸留塔からの塔底流の60%を連続的に反応域へ循環させたことである(循環比1.5:1)。反応器供給流(新原料供給流プラス循環流)の時間当り液空間速度は6ℓ/ℓ(触媒)(Hr)であった。反応開始120時間後においてアセトン転化率は、取り入れ量を基準として51%であり、各流れの組成は次表の如くであった。

反応器 供給流 (2064 g/h) 重量%	反応器 流出液 (12064 g/h) 重量%	留出流 (489/ n) 重量%	循環流 (1277 g/h) 重量%	回収流 (799 g/h) 重量%
アセトン	3.3	1.68	71	—
フェノール	86.7	81.1	7	83
ジフェニロ ールプロパ ン	9.9	16.5	—	16.8
水	—	0.52	22	—
副生物	0.1	0.2	—	0.2

回収したジフェニロールプロパンは、そのオル  
 ソノパシ DPP とバラ／バラ DPP との比が 2.2 /  
 97.8 であり、54 Hazens の色相を示した。回  
 収液から蒸発によつて除去したフェノールは  
 4.9 g / g (ジフェニロールプロパン) であった。  
 4 図面の簡単な説明

図面はこの発明の具体例の概略図である。  
 R …… 反応塔、D …… 蒸留塔、1 …… 原料供給流、  
 2 …… 反応塔 R からの流出流、3 …… 塔頂留出流、  
 4 …… 塔底流、5 …… 循環流、6 …… 回収流。

特開 昭54-19952 (5)

